

⑫ 公開特許公報(A)

平4-15232

⑤Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成4年(1992)1月20日
C 08 J 5/22	CFB	8517-4F	
5/18	CFB	8517-4F	
C 08 L 61/10	LMQ	8215-4J	
// C 08 L 61:06			
審査請求 未請求 請求項の数 4 (全3頁)			

⑭発明の名称 カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムおよびその製造法

⑰特 願 平2-120310

⑱出 願 平2(1990)5月10日

⑲発 明 者 三 田 直 子 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
 ⑳出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号
 ㉑代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

発明の名称

カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムおよびその製造法

特許請求の範囲

1. 100Å以上の厚さを持つカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルム。
2. フィルムは基板上に形成されたものである事を特徴とする請求項1に記載のフィルム。
3. カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体を含む溶液をスピンコート法で基板上にフィルムとして形成し、400°C以下の温度で焼成して残留溶剤を除去する工程よりなるカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムの製造法。
4. 溶剤はシクロヘキサノンである請求項3に記載の製造法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムに関するものである。

(従来技術)

カリックスアレーンは、フェノール・ホルムアルデヒドの縮合により生成する環状オリゴマーである。カリックスアレーンの特徴は、高融点、溶液に対する難溶性、および包接化合物を形成することであり、特にその包接能による海水中のウランイオンや排水中の重金属イオンの吸着剤として期待されており、近年、そのための誘導体の合成法や物性が活発に研究されている化合物である。特に、水に対する溶解度を向上させることを目的とした誘導体の合成が試みられている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体は有機溶剤には難溶であるため、カリックスアレーンを高分子中に練りこむ例は見受けられるが、カリックスアレーン

および/またはカリックスアレーン誘導体そのものをフィルムとすることはこれまでなされていない。したがって、本発明の目的は第一にカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムを提供することにある、第二にその製造法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

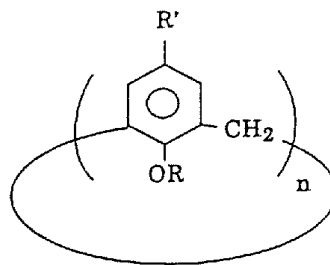
本発明者は、上記目的を達成するため実験研究を行った結果、カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体をフィルム化する事が可能である事を見いだして本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、 100\AA 以上の厚さをもつカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムである。また、本発明の製造方法はカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体を含む溶液をスピンコート法で基板上にフィルムとして形成し、 400°C 以下の温度で焼成して残留溶媒を除去する工程よりなる。

シクロデキストリンと異なりベンゼン環よりなるカリックスアレーン類は、芳香族置換反応を利用して種々の誘導体が合成できる。

これら、カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体は、シクロデキストリン類クラウンエーテル類と同様に包接機能を有する事が近年明らかにされ、水溶性カリックスアレーンの合成が研究され、水溶液中の包摂が報告されている。しかしながら、機能性材料として用いるには、これをフィルム化する事がきわめて有用である。これらカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体は、有機溶剤には難溶であるが、希薄な溶液からでも 100\AA 以上の厚みを有するフィルムを製造できることを見出した。溶剤は高めの沸点を有し、塗布する基板となじみの良いものが好ましい。例えば、ピリジンは溶解度の点では好ましいが、ガラス、石英、シリコン基板等に塗布するための溶剤としては好ましくなかった。一方、シクロヘキサノン、ジオキサンは好ましい溶剤の例である。極端に薄いフィルムは

本発明において用いられるカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体とは、フェノールとホルムアルデヒドの縮合により生成する環状オリゴマーおよびその誘導体であって、つぎの一般式で示される構造を有する。



n は、4, 5, 6, 7, 8のものが既知であり、特に $n=4, 6$ および8のものは、一段階で収率よく合成できる。

R は $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{COCH}_3$, $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Ar}$, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$, $-\text{SiCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 等

R' は $-\text{H}$, $-\text{t-C}_4\text{H}_9$, $-\text{Br}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{N}=\text{NAr}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{COAr}$, NO_2 , $-\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CH}_2$ 等

欠陥等の面で好ましくないが、 100\AA 以上はフィルムとして機能する。また本発明の製造方法では基板上にスピンコートしたあと 400°C 以下の温度で焼成しているが、これはカリックスアレーンあるいはその誘導体が 400°C 程度までであれば安定であるためである。得られたフィルムは、高い耐熱性を有し、また、一般の高分子膜と比べると、きわめて高い硬度を有する。

このようなフィルムを得ることにより、粉末状または溶液として扱われていたカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体をフィルム状で扱い、しかも、このフィルムは、カリックスアレーンの特徴である種々の機能を発揮させるための基材である。

(実施例)

合成例1; *t*-ブチルーカリックス[4]アレーン

p-tert-ブチルフェノール10gを、37%ホルムアルデヒド水溶液9.7gに溶かし、3Nの水酸化ナトリウム水溶液10ml加えた。これを $50\sim 55^{\circ}\text{C}$ で45時間、さらに $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱した。そして、1Nの

塩酸100mlを加え1時間攪拌後、不溶物をろ過し真空110°Cで1時間乾燥した。それを、ジフェニルエーテル70gに溶かし220°Cで2時間加熱し、酢酸エチルで抽出し、粗結晶を得た。クロロホルム-メタノールで再結晶させ、*t*-ブチルカリックス[8]アレーンを3.2g得た。融点は344~346°Cであった。確認は、IR, NMR, およびマススペクトルにより行った。以下、同様である。

合成例2; *t*-ブチルカリックス[8]アレーン

p-tert-ブチルフェノール27.8gをキシレン150mlに溶かしパラホルムアルデヒド9gを加え、さらに10Nの水酸化カリウム水溶液0.4ml加えた。これを、4時間加熱還流し、析出物をろ過し、トルエン、エーテル、アセトン、水の順で洗浄し粗結晶を得た。これをクロロホルムで再結晶させ、*t*-ブチルカリックス[8]アレーンを15.5g得た。融点は411から412°Cであった。

合成例3; *t*-オクチルカリックス[8]アレーン

p-tert-オクチルフェノール37.14gを、キシレン150mlに溶かし、パラホルムアルデヒド9gを溶か

し、10Nの水酸化カリウム水溶液0.4ml加えた。これを4時間加熱還流した。その後クロロホルムで抽出し粗結晶を得た。クロロホルム-メタノールで再結晶し、*t*-オクチルカリックス[8]アレーンを7.1g得た。融点は338~340°Cであった。

合成例4; カリックス[6]アレーン

t-ブチルカリックス[6]アレーン10gとフェノール6.0gをトルエンに溶かし、塩化アルミニウム12.4gを加え、室温で1時間攪拌した。さらに、冷水100mlを加え、有機層をエバポレートした。アセトンやメタノールなどで洗浄し、カリックス[6]アレーンを3.9g得た。融点は380~381°Cであった。

合成例5; *t*-ブチルカリックス[8]アレーン・アセテート

t-ブチルカリックス[8]アレーン2gをピリジン100mlに溶かし、無水酢酸0.2ml加え、30分攪拌した。反応溶液を水にあげ、不溶物をろ過し粗結晶を得た。これをクロロホルムで再結晶させ、*t*-ブチルカトリックス[8]アレーン・アセテート2.1gを得た。

実施例1

合成例2で示した*t*-ブチルカリックス[8]アレーンの0.25wt%*t*-ブチルカリックス[8]アレーンシクロキサノン溶液を調整し、それを0.2μmフィルターに通した後に、スピンコート法によりシリコン基板上にフィルム化した。スピンコートは回転数300rpmで10秒、ひきつづき、800rpmで60秒行った。これを150°Cで30分ベーキングをおこないフィルムを得た。得られたフィルムの膜厚は、600Åであった。微小硬度計により表面のヴィッカース硬度は100以上であった。

実施例2

合成例1, 3, 4, 5の生成物を実施例1と同様な方法によりスピンコートし、そのフィルムを得た。

実施例3

合成例2, 4の生成物を混合し、それを実施例と同様な方法によりスピンコートし、そのフィルムを得た。

(発明の効果)

以上の説明から明らかなように、カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムが得られ、また、このフィルムを得たことにより高耐熱性、高硬度のコーティングが行えるだけでなく、カリックスアレーンを機能性材料として利用するための有効な手段を得た。

代理人 弁理士 内原 晋